

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3221756号
(P3221756)

(45)発行日 平成13年10月22日(2001. 10. 22)

(24)登録日 平成13年 8 月17日(2001. 8. 17)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 9 J 179/08

C 0 9 J 179/08

Z

5/06

5/06

7/00

7/00

163/00

163/00

H 0 5 K 3/38

H 0 5 K 3/38

E

請求項の数4 (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平4-361176

(73)特許権者

000006644

(22)出願日

平成 4 年12月28日(1992. 12. 28)

新日鐵化学株式会社

東京都品川区西五反田七丁目21番11号

(65)公開番号

特開平6-200216

(72)発明者

大森 史博

福岡県北九州市小倉北区中井 4 丁目 7 -

(43)公開日

平成 6 年 7 月19日(1994. 7. 19)

2 - 201

審査請求日

平成10年12月21日(1998. 12. 21)

(72)発明者

和田 幸裕

福岡県北九州市八幡西区鷹見台 1 丁目 4

- 1

(72)発明者

湯浅 正敏

福岡県北九州市小倉北区中井 4 丁目 7 -

1 - 203

(74)代理人

100082739

弁理士 成瀬 勝夫 (外 2 名)

審査官

安藤 達也

最終頁に続く

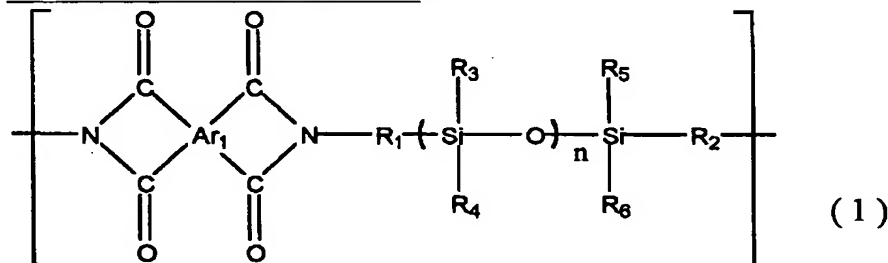
(54)【発明の名称】 プリント基板用耐熱性接着剤フィルム及びその使用方法並びにこれを用いたプリント基板の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) 及び下記一般式 (2) *

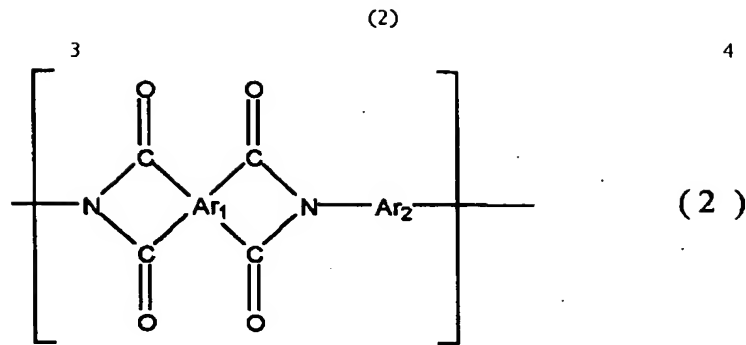
* で表される繰り返し単位を有し、

【化 1】



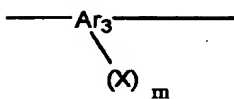
(但し、Ar₁は4価の芳香族基を示し、R₁及びR₂は2価の炭化水素基を示し、R₃～R₆は炭素数1～6価の炭化水

素基を示し、nは1～20の整数を示す)
【化 2】



(但し、 Ar_1 は4価の芳香族基を示し、 Ar_2 は2価の芳香族基を示す) 繰り返し単位中の Ar_2 の1～10モル%が下記一般式(3)

【化3】



(但し、 Ar_3 は3価又は4価の芳香族基を示し、 X は水酸基、アミノ基又はカルボキシル基を示し、 m は1又は2を示す) で表されるエポキシ基と反応性を有する官能基を有する2価の芳香族基であるシリコンユニットを有するポリイミド樹脂であって、一般式(1)／一般式(2)で表される繰り返し単位の組成比(モル比)が43/57～10/90である有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂70～99重量%及びエポキシ樹脂1～30重量%よりなる(但し、エポキシ樹脂硬化剤を含有しない)プリント基板用耐熱性接着フィルム。

【請求項2】 エポキシ樹脂が、エポキシ当量500以下の範囲である請求項1記載のプリント基板用耐熱性接着剤フィルム。

【請求項3】 一般式(3)における X が水酸基である請求項1又は2記載のプリント基板用耐熱性接着剤フィルム。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のプリント基板用耐熱性接着剤フィルムを被接着物の間に挿入し、圧力1～100kg/cm²、温度20～250℃の条件で熱圧着することを特徴とするプリント基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はプリント基板用耐熱性接着剤フィルムに関し、特にシリコンユニットを有する有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂とエポキシ樹脂からなる新規なプリント基板用耐熱性接着剤フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 プリント配線基板としては、従来より紙-フェノール樹脂、ガラス繊維-エポキシ樹脂からなる基板あるいはポリイミドフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等と金属箔を貼り合わせたものが用い

られている。

【0003】 また、近年、電気・電子機器、精密機器の分野において用いるプリント配線板においては、配線占有面積が小さくなり、このため多層配線基板の需要はますます高くなっている。プリント配線基板を積層して多層配線板を作成したり、異種の回路材料を複合化する工程においては、種々の接着剤あるいは接着剤フィルムが用いられている。

【0004】 このような接着剤としては、ガラス繊維等の織物にエポキシ系あるいはビスマレイミド系樹脂を含ませたブリブレグ状接着剤が知られている。しかし、これらは可撓性が不十分であり、寸法安定性に劣る等の問題があった。また、従来よりアクリロニトリルブタジエンゴム/フェノール樹脂、フェノール樹脂/ブチラール樹脂、アクリロニトリルブタジエンゴム/エポキシ樹脂等の接着剤が提案されている(特開平4-29393号公報、特開平4-36366号公報、特開平4-41581号公報)。しかし、これらの接着剤は、耐薬品性、耐熱性が充分ではなく熱劣化が大きく、吸湿はんだ耐熱性が不十分で、スルーホール形成のためのドリル孔空け加工時のスミアの発生等の加工性の点でも充分ではなかった。

【0005】 また、近年耐熱性に優れたポリイミド系接着剤も提案されている。例えばUSP4,543,295に開示されている熱可塑性ポリイミド接着剤が知られている。しかし、このようなポリイミドは、銅あるいはポリイミドフィルム等の基材同士を接着させ、満足できる接着強度を得るためには250℃以上の熱圧着温度を必要としているため実用性の面で難点があった。

【0006】 低温での熱圧着を行うためジアミノポリシロキサンと芳香族テトラカルボン酸を原料とするポリイミドを用いた接着剤が提案されている(特開平4-23879号公報)。しかし、このようなポリイミド単体では接着強度が充分でなく、信頼性に劣るという欠点があった。

【0007】 接着強度に優れたポリイミド系接着剤としては、特開昭52-91082号公報にフレキシブルプリント配線板用銅張フィルムの製造用接着剤として、ポリイミドイミドとエポキシ樹脂とからなるフィルム接着剤が開示されている。しかしながら、このようなフィルムは多層プリント配線板製造等の回路が形成された凹凸

面同士の接着に用いた場合、回路面への充填性が充分でなく、はんだ浴に対する耐熱性を充分に得ることができない。

【0008】このため、多層プリント基板用接着剤、カバレイフィルム用接着剤として、250℃以下の低温圧着が可能で、しかも接着強度、耐薬品性、耐熱性、吸湿はんだ耐熱性、配線加工時の寸法安定性等に優れた材料が求められるようになってきた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、250℃以下の熱圧着条件で、耐熱性、吸湿はんだ耐熱性、加工性等に優れたプリント基板用耐熱性接着剤フィルムを提供することを目的とする。

【0010】

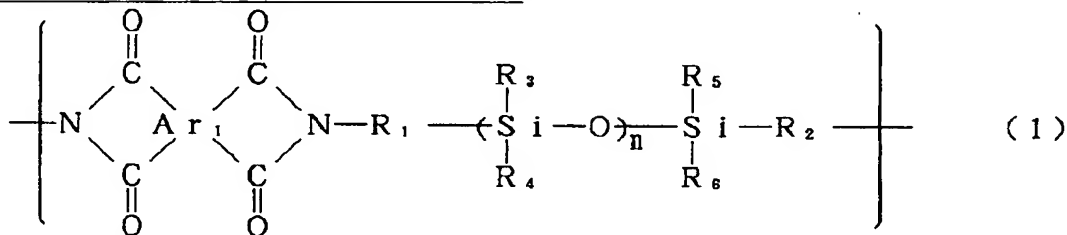
【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、シリコンユニットを有するポリイミド樹脂70～99重量%及びエポキシ樹脂1～30重量%よりなり、且つ、エポキシ樹脂硬化剤を含有しないプリント基板用耐熱性接着剤フィルムであり、シリコンユニットを有するポリイミド樹脂は後記一般式(1)及び一般式(2)で表される繰り返し単位を有し、その組成比が一般式(1)/一般式(2)=43/57～10/90であり、一般式(2)中のAr₁の1～10モル%が後記一般式(3)で表されるエポキシ基と反応性を有する官能基を有する2価の芳香族基である有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂で*

*ある。

【0011】本発明において使用するエポキシ樹脂は、ポリイミド樹脂との混合が可能であれば特に限定はされないが、好ましくはエポキシ当量が500以下の範囲である液状又は粉末状エポキシ樹脂である。エポキシ当量が500を超えると接着強度及び耐熱性が低下する。このようなエポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン等のフェノール類、あるいは、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールノボラック、オークレゾールノボラック等の3価以上のフェノール類、又は、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類から誘導されるグリシジルエーテル化物がある。これらのエポキシ樹脂は1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0012】本発明において、シリコンユニットを有するポリイミド樹脂としては、フィルム成形性が良好な溶剤可溶性ポリイミドを用いることが望ましい。溶剤可溶性を有するポリイミドとして好適に用いられる例としては、下記一般式(1)

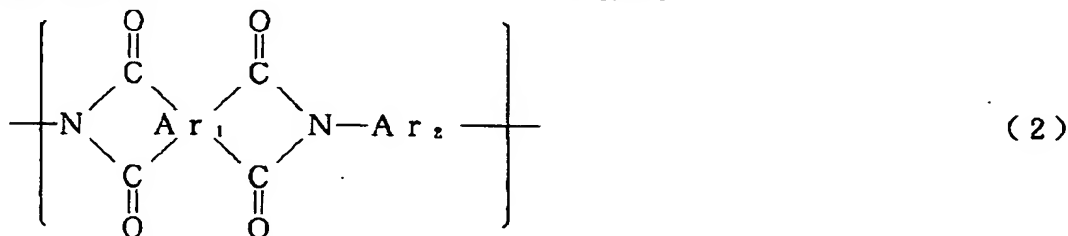
【化4】



(但し、Ar₁は4価の芳香族基を示し、R₁及びR₂は2価の炭化水素基を示し、R₃～R₆は炭素数1～6の炭化水素基を示し、nは1～20の整数を示す)

及び下記一般式(2)

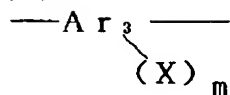
※ ※【化5】



(但し、Ar₁は4価の芳香族基を示し、Ar₂は2価の芳香族基を示す)

で表される繰り返し単位を有し、好ましくは上記一般式 (2)におけるAr₂のうち少なくとも1モル%が下記

* * 【化6】



(3)

(但し、Ar₃は3価又は4価の芳香族基を示し、Xは水酸基、アミノ基、カルボキシ基を示し、mは1又は2を示す)

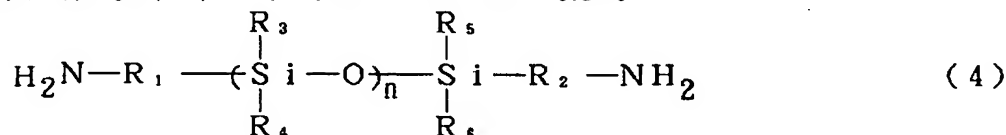
※ニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -

10

ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビロメリット酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソピリデン)フタル酸二無水物等を併用することもできる。

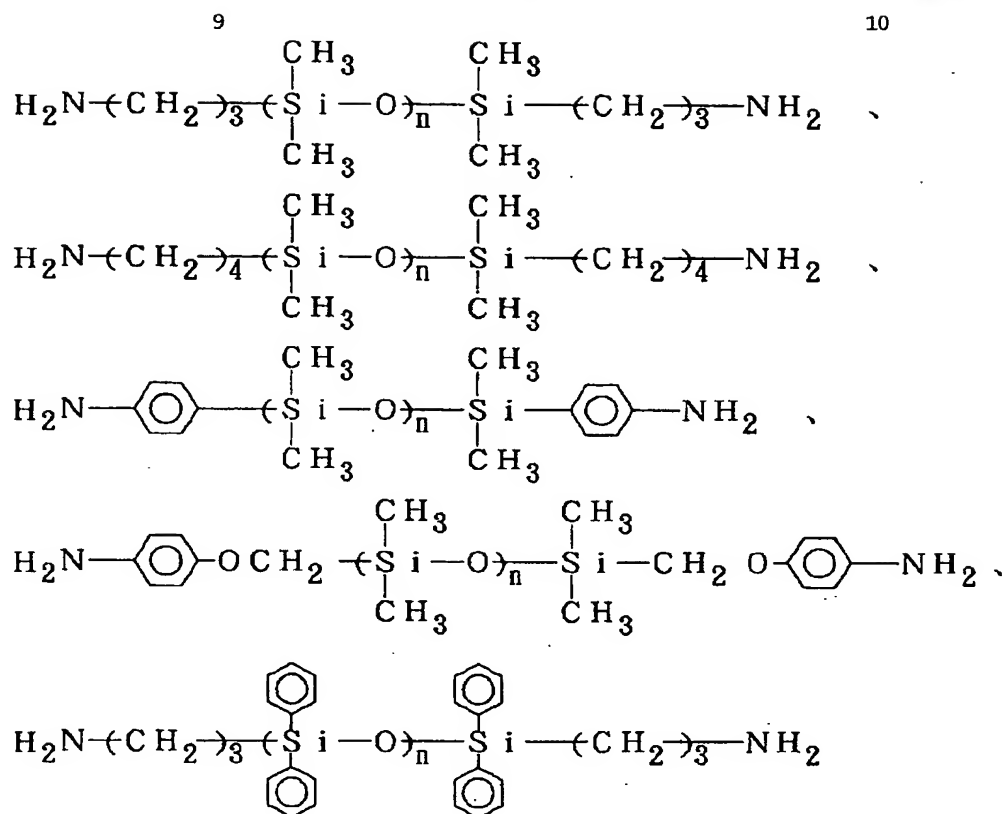
【0015】ジアミノシロキサンとしては、下記一般式
(4)

【化7】



(但し、 R_1 及び R_2 は 2 価の炭化水素基を示し、 $R_3 \sim R_6$ は炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を示し、 n は 1 ～ 20 の整数を示す)

【化8】



等が挙げられる。これらのジアミノシロキサン平均n数は、好ましくは1～20の範囲であり、より好ましくは5～15の範囲である。この範囲より少ないと耐熱性接着剤フィルムの充填性が低下するので好ましくない。また、この範囲より多いと接着性が低下するので好ましくない。これらのジアミノシロキサンを用いてポリイミド樹脂中にシリコンユニットを導入することにより、本発明の耐熱性接着剤フィルムに、加熱圧着時の流動性を与え、プリント基板回路面への充填性を向上させることができる。

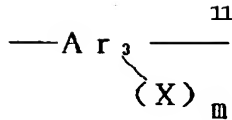
【0016】また、芳香族ジアミンの具体例としては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-p-ターフェニル等が挙げられるが、有機溶剤に対する可溶性を向上させる目的で、2,2-ビス(3-アミノ

フェノキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、3,3-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、4,4-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、3,3-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、4,4-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン等の3つ以上の芳香環を有するジアミンを用いることが好ましい。

【0017】さらに、上記芳香族ジアミンの一部にエポキシ樹脂と反応性を有する官能基を有する下記一般式

(3)

【化9】



12

(3)

(但し、Ar₃は3価又は4価の芳香族基を示し、Xは水酸基、アミノ基、カルボキシル基を示し、mは1又は2を示す)

で表されるジアミンを配合することがより好ましい。このようなエポキシ樹脂に対して反応性官能基を有する芳香族ジアミンとしては、2, 5-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノフェノール、4, 4'-(3, 3'-ジヒドロキシ)ジアミノビフェニル、4, 4'-(2, 2'-ジヒドロキシ)ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラアミン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、4, 4'-(3, 3'-ジカルボキシ)ジフェニルアミン、3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等が挙げられるが、特に好ましくは4, 4'-(3, 3'-ジヒドロキシ)ジフェニルアミン、4, 4'-(2, 2'-ジヒドロキシ)ジフェニルアミンである。これらの芳香族ジアミンを用いることにより加熱圧着時にエポキシ樹脂と反応し架橋構造を形成するため、本発明の耐熱性接着剤の接着強度、耐薬品性をさらに向上させることができる。上記エポキシ樹脂に対して反応性官能基を有する芳香族ジアミンは全芳香族ジアミンの少なくとも1モル%以上用いることが好ましく、特に好ましくは1~10モル%の範囲である。

【0018】ポリイミド樹脂は上記ジアミノシロキサン及び芳香族ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物を溶媒中で反応させ前駆体樹脂を生成したのち加熱閉環させることにより前記一般式(1)及び(2)で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂を製造できる。このとき一般式(1)及び(2)で表される繰り返し単位の構成比が(1)/(2)=43/57~10/90の範囲であることが好ましい。この範囲外では本発明の効果が得られない。

【0019】上記シリコンユニットを有するポリイミド樹脂とエポキシ樹脂との配合割合は、ポリイミド樹脂70~99重量%、エポキシ樹脂1~30重量%の範囲である。この範囲で配合することにより、ポリイミド樹脂本来の特性を低下させることなく、耐熱性、接着性をさらに向上させることができる。

【0020】また、本発明のプリント基板用耐熱性接着フィルムは、エポキシ樹脂硬化剤を含まない。エポキシ樹脂硬化剤の具体例としては、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、フェノールレゾール等のフェノール類、ジエチレントリアミン等のアミン類、無水ピロメリット酸、無水フタル酸等の酸無水物類などが挙げられる。

【0021】上記シリコンユニットを有するポリイミド樹脂は、エポキシ樹脂を硬化させる作用も有するが、本発明ではポリイミド樹脂として扱い、硬化剤とは区別される。

【0022】本発明においては、上記各成分の他に、必要に応じて、従来より公知の硬化促進剤、カップリング剤、充填剤、顔料等を適宜配合してもよい。

【0023】上記各成分よりなる本発明の耐熱性接着剤はフィルム状に成形して用いられるが、従来公知の方法を用いてフィルム化することが可能である。好適な成形方法の例としては、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂及びその他の成分よりなる樹脂を溶媒に溶解し、得られた樹脂溶液を、表面が剥離処理された金属箔、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の基材上に従来公知の方法によりコーティングした後、乾燥し、基材から剥離することにより本発明のプリント基板用耐熱性接着剤フィルムとすることができる。

【0024】上記フィルム成形工程で用いられる溶媒として代表的なものとしては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン、γ-ブチロラクトン、キシレノール、クロロフェノール、フェノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン等のエーテル、エステル、アルコール系溶媒を挙げることができる。また、フィルム成形時の溶媒として、前記ポリイミド樹脂製造時に用いた溶媒をそのまま使用してもなんら差し支えない。

【0025】本発明の耐熱性接着剤フィルムの好適な使用方法としては、例えばフレキシブルプリント回路基板、ガラス繊維-エポキシ配線基板、紙-フェノール配線基板、金属、樹脂基材等の被接着物の間に、本発明の耐熱性接着剤フィルムを挿入し、温度20~250℃、圧力1~100kg/cm²の条件で熱圧着し、好ましくはさらに50~250℃の温度で所定時間熱処理し、エポキシ樹脂を完全に硬化させることにより、被接着物の間に接着層を形成させる方法が挙げられる。

50 【0026】

【作用】本発明のプリント基板用フィルムに用いられるシリコンユニットを有するポリイミドは溶剤可溶性であるためエポキシ樹脂との複合化が可能であるとともに、シリコンユニットを有するため熱圧着時に良好な流動性を示し、被接着物に対して優れた充填性及び密着性を有する。また、エポキシ樹脂と反応性を有する芳香族ジアミンを用いることによりエポキシ樹脂と架橋し、強度、耐熱性にも優れた接着層を形成できるという特徴を有する。また、ガラス転移点が低いため、従来のポリイミド系接着剤に比べてはるかに低温で接着できる。

【0027】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に詳しく説明する。なお、本実施例で用いた略号は以下の化合物を示す。

ODPA: 3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

DSDA: 3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物

BTDA: 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

BPDA: 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

BAPP: 2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン

BAPS: ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン

mBAPS: ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン

BisAM: 1, 3-ビス(アミノイソプロピル)ベンゼン

DABP: 3, 3'-ジアミノベンゾフェノン

HAB: 4, 4'-(3, 3'-ジヒドロキシ)ジアミノビフェニル

oDAP: 2, 5-ジアミノフェノール

HFP: 2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン

PSX-A: 平均分子量740のジアミノシロキサン

PSX-B: 平均分子量1000のジアミノシロキサン

PSX-C: 平均分子量1240のジアミノシロキサン

PSX-D: 平均分子量2000のジアミノシロキサン

DGEBA: ビスフェノール型Aエポキシ樹脂

oCNB: o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

BCNB: プロモクレゾールノボラック型エポキシ樹脂

PNB: フェノールノボラック樹脂

【0028】実施例1

11のセパラブルフラスコにODPA 37.14 g (0.11モル)、N-メチル-2-ピロリドン200 g及びジエチレングリコールジメチルエーテル200 gを装入し、室温で良く混合した、次にPSX-A 31.56 g (n=8.4, 0.04モル)を滴下ロートを用いて滴下し、この反応溶液を攪拌下で氷冷し、o-DAP 1.52 g (0.01モル)、BAPP 30.25 g (0.07モル)及びHAB 1.04 g (0.005モル)を添加し、室温にて2時間攪拌し、ポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液を190℃に昇温し、20時間加熱、攪拌し、対数粘度0.9 dl/gのポリイミド溶液を得た。

【0029】次に、得られたポリイミド溶液の固形分75重量部に対し、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート828)25重量部を混合し、2時間室温にて攪拌させて、接着剤樹脂溶液を調製した。この樹脂溶液をガラス板上に塗布し、乾燥してフィルム化し、耐熱性接着剤フィルムとした。このフィルムのガラス転移点は120℃、窒素雰囲気下での5%重量減少温度は450℃であった。さらに、このフィルムについて引張強度、比誘電率、体積抵抗をJIS C 2330に基づいてそれぞれ測定した。結果を表2に示す。

【0030】このようにして得られた耐熱性接着剤フィルムを2枚のポリイミドフィルム(鐘淵化学(株)製、アビカル)の間にはさみ、200℃、60分間、25 kg/cm²の条件下で圧着試験を行ったところ、180°ピールテストによる接着強度は2.6 kg/cmであった。また、同様にして2枚の酸化処理した銅箔の間にはさんみ、同一条件で熱圧着し、180°ピールテストによる接着強度を測定したところ1.8 kg/cmであった。また、銅箔を接着した後300℃のはんだ浴中に30秒間浸漬したのち、その接着状態を観測したが、ふくれ、はがれ等の不良は観察されず、良好なはんだ耐熱性を示した。

【0031】実施例2～10

表1に示す組成で実施例1と同様にして表1に示す組成でフィルムを調製し、その諸特性を測定した。結果を表2に示す。

【0032】比較例1～5

実施例と同様にして表1に示す組成でフィルムを調製し、その諸特性を測定した。結果を表2に示す。

【0033】

【表1】

表 1

| ポリイミド樹脂 (重量%) | | | | | エポキシ樹脂 (重量%) | エポキシ樹脂 硬化剤 (重量%) | |
|------------------|-----------|--------------|------------|----------------|-----------------|------------------------|-----|
| 芳香族テトラカルボン酸 (モル) | | 芳香族ジアミン (モル) | | ジアミノシロキサン (モル) | | | |
| 実 施 例 | 1 | 7 5 | | | | DGEBA | — |
| | | ODPA 0.11 | BAPP 0.07 | HAB 0.005 | PSX-A0.035 | 2 5 | |
| | 2 | 8 0 | | | | oCNB | — |
| | | ODPA 0.11 | BAPP 0.07 | HAB 0.005 | PSX-A0.035 | 2 0 | |
| | 3 | 8 0 | | | | oCNB | — |
| | | ODPA 0.11 | BAPS 0.06 | HAB 0.003 | PSX-B0.047 | 2 0 | |
| | 4 | 7 0 | | | | oCNB | PNB |
| | | DSOA 0.12 | BAPP 0.07 | HAB 0.004 | PSX-A0.036 | 2 0 | 1 0 |
| | 5 | 8 0 | | | | BCNB | — |
| | | DSOA 0.11 | BAPS 0.06 | oDAP 0.005 | PSX-C0.045 | 2 0 | |
| | 6 | 8 0 | | | | BCNB | — |
| | | DSOA 0.13 | mBAPS 0.06 | HFP 0.004 | PSX-D0.046 | 2 0 | |
| | 7 | 8 0 | | | | oCNB | — |
| | | DSOA 0.11 | BisAM 0.07 | HAB 0.005 | PSX-A0.035 | 2 0 | |
| | 8 | 7 5 | | | | oCNB | — |
| | | BPDA 0.11 | BisAM 0.07 | HAB 0.005 | PSX-A0.035 | 2 5 | |
| 9 | 7 5 | | | | DGEBA | — | |
| | BTDA 0.12 | mBAPS 0.06 | HAB 0.005 | PSX-A0.035 | 2 5 | | |
| 10 | 7 0 | | | | oCNB | PNB | |
| | ODPA 0.11 | BAPP 0.07 | HAB 0.005 | PSX-A0.035 | 2 0 | 1 0 | |
| 比 較 例 | 1 | 1 0 0 | | | | — | — |
| | | BTDA 0.10 | DABP 0.10 | — | — | | |
| | 2 | 1 0 0 | | | | — | — |
| | | ODPA 0.11 | BAPP 0.07 | — | PSX-A0.040 | | |
| | 3 | 9 5 | | | | DGEBA | — |
| | | DSOA 0.11 | BAPP 0.06 | — | PSX-A0.050 | 5 | |
| | 4 | 1 0 0 | | | | — | — |
| | | DSOA 0.11 | BAPP 0.10 | HAB 0.01 | — | | |
| | 5 | 9 5 | | | | DGEBA | — |
| | | DSOA 0.11 | BAPP 0.10 | HAB 0.01 | — | 5 | |

【0034】

【表2】

表 2

| | 実 施 例 | | | | | | | | | | 比 較 例 | | | | |
|-------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-----|-----|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| ガラス転移温度 (℃) | 120 | 125 | 145 | 140 | 165 | 170 | 130 | 150 | 155 | 145 | 260 | 130 | 140 | 170 | 165 |
| 熱分解温度 (℃) | 450 | 410 | 430 | 445 | 410 | 420 | 410 | 430 | 450 | 432 | 520 | 460 | 450 | 470 | 440 |
| 引張強度 (kg/cm ²) | 7.2 | 7.4 | 6.0 | 7.6 | 6.8 | 5.7 | 7.5 | 7.1 | 6.7 | 7.0 | 14.0 | 7.5 | 6.3 | 13.3 | 13.0 |
| 比誘電率 | 3.1 | 2.9 | 3.0 | 2.9 | 3.0 | 3.1 | 3.9 | 3.0 | 3.1 | 3.2 | 3.4 | 3.0 | 3.1 | 3.2 | 3.2 |
| 体積抵抗率 (×10 ¹⁵ Ωcm) | 2 | 3 | 2 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 接着強度 ¹⁾ (kg/cm) | 1.8 | 1.5 | 1.8 | 1.8 | 1.9 | 1.8 | 1.6 | 1.5 | 1.6 | 1.9 | 0.4 | 0.5 | 0.7 | 0.6 | 1.7 |
| 接着強度 ²⁾ (kg/cm) | 1.2 | 1.0 | 1.2 | 1.1 | 1.3 | 1.2 | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 1.3 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 0.1 |
| 接着強度 ³⁾ (kg/cm) | 2.6 | 2.4 | 2.2 | 2.4 | 2.6 | 2.4 | 2.2 | 2.0 | 2.0 | 2.6 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 0.5 |
| はんだ耐熱性 ⁴⁾ (℃) | >300 | >300 | >300 | >300 | >300 | >300 | >300 | >300 | >300 | >300 | 260 | 270 | 260 | 240 | 250 |
| はんだ耐熱性 ⁵⁾ (℃) | 300 | 290 | 300 | 300 | 290 | 300 | 300 | 280 | 290 | 300 | 240 | 250 | 240 | 220 | 230 |

¹⁾ 酸化処理銅に対する180°ピール強度²⁾ 硫酸処理銅に対する180°ピール強度³⁾ ポリイミドフィルムに対する180°ピール強度⁴⁾ はんだ浴に30秒間浸漬後、ふくれ、はがれ、外観を検査⁵⁾ 40℃、90%RH、24時間吸湿後、はんだ浴に30秒間浸漬後、ふくれ、はがれ、外観を検査

【0035】実施例11

ポリイミドフィルムの両面に銅により回路が形成されたフレキシブルプリント回路基板2組を用意し、その間に実施例1で得られた耐熱性接着剤フィルムを挿入し、温度200℃、圧力25kg/cm²、60分間の条件で熱圧着した後、スルホールを形成して多層プリント配線板を製造した。スルホール形成の際にスミア等の発生もなく良好なスルホールが得られた。この多層プリント配線板を300℃のはんだ浴に30秒間浸漬したが、ふく

れ、はがれ等の不良は観察されなかった。

【0036】実施例12

実施例8と同様にして、実施例10で得られた耐熱性接着剤フィルムを用いて多層プリント配線板を製造した。スルホール形成の際にスミア等の発生もなく良好なスルホールが得られた。この多層プリント配線板を300℃のはんだ浴に30秒間浸漬したが、ふくれ、はがれ等の不良は観察されなかった。

【0037】

【発明の効果】本発明のプリント基板用耐熱性接着材フィルムは、ポリイミド本来の優れた耐熱性、電気特性を損なうことなく、従来のポリイミド系接着剤に比べ低温での熱圧着が可能となる。従って、本発明によるプリン*

*ト基板用耐熱性接着材フィルムは多層プリント基板用接着剤、複合回路基板用接着剤、カバーレイフィルム用接着剤等に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 和田 恵一郎
神奈川県横浜市磯子区洋光台1丁目11番
13-117号
(72)発明者 下瀬 真
千葉県君津市八重原1338-1
(72)発明者 中島 賢二
千葉県君津市八重原1338-1
(72)発明者 大久保 美佐緒
千葉県木更津市東中央3-6-18

(56)参考文献

特開 平4-36321(JP,A)
特開 昭63-99580(JP,A)
特開 平2-158681(JP,A)
特開 平3-14890(JP,A)
特開 平5-156231(JP,A)
特開 平5-140526(JP,A)
特開 平5-32950(JP,A)
特開 平6-128462(JP,A)
特開 平5-311143(JP,A)
特開 平6-172716(JP,A)
特開 平6-176622(JP,A)
特開 平5-25452(JP,A)
特開 平5-25453(JP,A)
特開 平5-125345(JP,A)
特開 平5-311142(JP,A)
特開 平5-140525(JP,A)
特開 平5-140524(JP,A)
特開 平5-311144(JP,A)
特開 平4-168157(JP,A)
特開 平4-168156(JP,A)
特開 平4-214786(JP,A)
特開 平5-179224(JP,A)
特開 平6-172736(JP,A)
特開 平5-339555(JP,A)
特開 昭63-156857(JP,A)
特開 平3-159006(JP,A)
特開 昭60-76558(JP,A)
特開 平4-370996(JP,A)
特開 平5-9441(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C09J 1/00 - 201/10

H05K 1/00 - 13/08